

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017787

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C09D 4/02
C09D 4/06
C09D133/04
// C08F290/04
C08F299/00

(21)Application number : 08-193867

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1996

(72)Inventor : NAKAGAWA SUMIE
OKAZAKI EIICHI

(54) OVERPRINT VARNISH COMPOSITION OF ULTRAVIOLET CURING TYPE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an overprint varnish composition of ultraviolet curing type that has high adhesivity, excellent solvent resistance and chemical resistance, and forms a cured film having excellent surface gloss.

SOLUTION: This overprint varnish composition of ultraviolet curing type comprises a reactive resin (A) which is obtained by continuous polymerization of 30wt.% or more of (meth)acrylate having one or more number of hydroxyl group and 70wt.% of a monomer having an ethylenic unsaturated group at 150-350° C to form a copolymer (a) having a number-average molecular weight of 1,000-10,000, and by esterification of the hydroxyl group of the copolymer (a) with a monomer having one or more ethylenic unsaturated groups and one carboxylic group; and a reactive diluent composed of one or more kinds of ultravioletcuring monomers (B) and a photo-initiator (C) both of which are compounded with the reactive resin (A). If for the polymerization, a continuous high-temperature polymerization is adopted, a copolymer of relatively high molecular weight and low viscosity is obtained, thus enabling decrease of curing contraction of the composition and improvement of adhesivity of the cured film to the base material. A preferable reactive diluent is a tri- or less functional monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 0 - 1 7 7 8 7

(43)公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 1 月 2 0 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D 4/02	PDR		C09D 4/02	PDR
4/06	PEN		4/06	PEN
133/04			133/04	
// C08F290/04	MRN		C08F290/04	MRN
299/00			299/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)				

(21)出願番号 特願平 8 - 1 9 3 8 6 7

(22)出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 7 月 3 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 3 0 3 4

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号

(72)発明者 中川 純江

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 岡崎 栄一

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】紫外線硬化型オーバープリントワニス組成物

(57)【要約】

【課題】 密着性が高く、且つ耐溶剤性及び耐薬品性に優れ、更に表面光沢にも優れた硬化膜を形成する、紫外線硬化型オーバープリントワニス組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の組成物は、1個以上の水酸基を有する(メタ)アクリレート30重量%以上と、1個のエチレン性不飽和基を有する単量体70重量%以下とを、150～350℃で連続重合して数平均分子量1,000～10,000の共重合体(a)を得、この共重合体の水酸基に1個以上のエチレン性不飽和基と1個のカルボキシル基を有する単量体をエステル化反応させて得られた反応性樹脂(A)に対して、反応性希釈剤

(B)及び光開始剤(C)を配合する。上記重合に高温連続重合法を用いれば、比較的高分子量で且つ低粘度の共重合体を得られるので、組成物の硬化収縮を低減して硬化膜の基材への密着性等を向上させることができる。反応性希釈剤としては3官能以下の単量体が好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレートの 1 種以上の 3 0 重量%以上と、該（メタ）アクリレート以外で 1 個のエチレン性不飽和基を有する単量体の 1 種類以上の 7 0 重量%以下とを、1 5 0 ～ 3 5 0 ℃の共重合温度において連続重合して数平均分子量 1, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 の共重合体（a）を得、次いで、1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のカルボキシル基を有する単量体を上記共重合体中の水酸基に対してエステル化反応させた反応性樹脂（A）と、紫外線硬化型単量体の 1 種以上からなる反応性希釈剤（B）と、光開始剤（C）と、を含有することを特徴とする紫外線硬化型オーバープリントワニス組成物。

【請求項 2】 上記 1 個のエチレン性不飽和基を有する単量体の少なくとも 1 種類はスチレン又はアルキルスチレンであり、上記共重合体中における該スチレン又は該アルキルスチレンの共重合割合は 1 0 ～ 4 0 重量%である請求項 1 記載の紫外線硬化型オーバープリントワニス組成物。

【請求項 3】 上記共重合体のガラス転移温度は 0 ℃～ 1 1 0 ℃である請求項 1 又は 2 記載の紫外線硬化型オーバープリントワニス組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線の照射により硬化するオーバープリントワニス（以下、「OPV」という。）組成物に関し、詳しくは、基材に対して優れた密着性を示し、且つ耐溶剤性及び耐薬品性に優れ、更に表面光沢にも優れた硬化膜を形成する紫外線硬化型 OPV 組成物に関する。尚、本明細書においては、アクリレート及び／又はメタアクリレートを（メタ）アクリレートと、アクリル酸及び／又はメタアクリル酸を（メタ）アクリル酸と表す。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】近年、各種産業等で使用する有機溶剤、洗浄剤等が大気中に放出されることによる地球規模での大気汚染が進み、生物への影響が懸念されている。このため、OPV 組成物においても、ハイソリッド化、脱溶剤化の検討が行われている。これらの問題を解決するものとして、紫外線の照射により硬化する OPV 組成物が知られており、例えばポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等のオリゴエステル（メタ）アクリレートと反応性希釈剤とからなるものがある。これらのオリゴエステル（メタ）アクリレートの数平均分子量は、比較的容易に塗工可能な程度に組成物の粘度を低くするため、通常 5 0 0 ～ 1 0 0 0 程度である。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の紫外線

2

硬化型 OPV 組成物においては、基材である紙や印刷インキ等との密着力（接着力）の高い硬化膜を得ることは困難であり、このため硬化膜の耐折曲げ性等の物性が不十分なものであった。このように密着力が低い原因は、熱乾燥や熱硬化により徐々にひずみを緩和しながら硬化していく溶剤乾燥型樹脂を使用する組成物や熱硬化型樹脂を使用する組成物と比較して、紫外線硬化型組成物では硬化に要する時間が短いため、硬化時の体積収縮により生じる応力ひずみを硬化膜中にためやすいことにあ

10

る。【 0 0 0 4 】紫外線硬化型組成物と基材との密着力を向上させる方法としては、硬化時の体積収縮率を低下させるために、アクリルポリマー、ポリエステル、石油樹脂等の非反応性物質を組成物中に混合溶解して使用方法が知られている。しかし、このような非反応性物質を含む組成物は、非反応性物質を含まない場合に比べて組成物の硬化性や硬化物の耐溶剤性及び耐薬品性が低下するという問題がある。また、これらの非反応性物質は組成物への溶解性が低いものが多いためその選択幅は限られており、溶解操作も困難な場合が多い。更に、組成物の粘度を上昇させるため塗工適性も低下するので好ましくない。また、特開平 3 - 2 9 2 3 7 1 号公報には、所定の構造を有する重合性アクリレートと所定の軟化点を有する熱可塑性樹脂とからなる、密着性に優れた活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物が開示されている。しかし、この組成物も、特にその硬化膜の耐溶剤性、耐薬品性及び表面光沢の点において性能が充分とはいえないものであった。

20

【 0 0 0 5 】本発明の目的は、基材に対する密着性が高く、且つ耐溶剤性及び耐薬品性に優れ、更に表面光沢にも優れた硬化膜を形成する紫外線硬化型 OPV 組成物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の方法により得られた反応性樹脂に、反応性希釈剤及び光開始剤を配合した組成物が有効であることを見いだした。即ち、請求項 1 記載の紫外線硬化型 OPV 組成物は、1 個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレートの 1 種以上の 3 0 重量%以上と、該（メタ）アクリレート以外で 1 個のエチレン性不飽和基を有する単量体の 1 種類以上の 7 0 重量%以下とを、1 5 0 ～ 3 5 0 ℃の共重合温度において連続重合して数平均分子量 1, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 の共重合体（a）を得、次いで、1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のカルボキシル基を有する単量体を上記共重合体中の水酸基に対してエステル化反応させた反応性樹脂（A）と、紫外線硬化型単量体の 1 種以上からなる反応性希釈剤（B）と、光開始剤（C）と、を含有することを特徴とする。

30

40

50

【 0 0 0 7 】また、請求項 2 記載の紫外線硬化型 OPV

組成物は、請求項 1 記載の組成物において、上記 1 個のエチレン性不飽和基を有する単量体の少なくとも 1 種類はスチレン又はアルキルスチレンであり、上記共重合体中における該スチレン又は該アルキルスチレンの共重合割合は 10～40 重量%であることを特徴とする。

【0008】更にまた、請求項 3 記載の紫外線硬化型 OPV 組成物は、請求項 1 又は 2 記載の組成物において、上記共重合体のガラス転移温度は 0℃～110℃であることを特徴とする。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の紫外線硬化型 OPV 組成物は、反応性樹脂 (A) の骨格となる共重合体 (a) として、1 個以上の水酸基を有する (メタ) アクリレート〔以下、「水酸基含有 (メタ) アクリレート」という。〕の 1 種以上と、該 (メタ) アクリレート以外で 1 個のエチレン性不飽和基を有する単量体 (以下、「エチレン性不飽和単量体」という。) の 1 種類以上とを重合して得た共重合体を使用する。

【0010】「水酸基含有 (メタ) アクリレート」としては、種々のものが使用でき、例えばヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート及びヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート及びグリセリンモノ (メタ) アクリレート等の多価アルコールのモノ又はポリ (メタ) アクリレート、並びにシクロヘキセンオキシドと (メタ) アクリル酸との付加物等のエポキシドと (メタ) アクリル酸との付加物が挙げられる。

【0011】「エチレン性不飽和単量体」は、前記水酸基含有 (メタ) アクリレート以外のものであれば種々のものが使用でき、例えば、スチレン、アルキルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル及び (メタ) アクリレート等が挙げられる。(メタ) アクリレートの具体的としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート及びイソボロニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

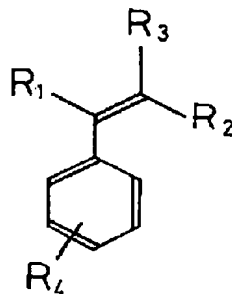
【0012】本発明における共重合体 (a) は、水酸基含有 (メタ) アクリレートとエチレン性不飽和単量体との合計量に対して 30 重量%以上の水酸基含有 (メタ) アクリレートが共重合されたものである必要があり、40～80 重量%とすることが好ましい。これは、水酸基含有 (メタ) アクリレートの共重合割合が 30 重量%未満であると、得られる反応性樹脂中において、後記する 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のカルボキシル基を有する単量体とのエステル化反応で導入されるエチレン性不飽和基の量が不十分となり、これにより反応性樹

脂の紫外線硬化性や、硬化物の硬度、耐溶剤性、耐薬品性及び耐摩耗性等が不十分となるためである。

【0013】また、上記エチレン性不飽和単量体の少なくとも 1 種類は、スチレン及びアルキルスチレン (以下、「スチレン性単量体」という。) から選択することが好ましく、且つ上記共重合体中におけるスチレン性単量体の共重合割合を 10～40 重量% (好ましくは 20～35 重量%) とすることが好ましい。これは、10 重量%以上のスチレン性単量体を共重合することにより、硬化後における反応性樹脂のガラス転移温度 (Tg) が上昇するので強靱な硬化膜を得ることができるとともに、硬化膜の光沢が良好となるためである。しかし、スチレン性単量体の共重合割合が 40 重量%を超えると硬化膜が硬くなりすぎ、このため耐折曲げ性等の物性が低下する傾向にあるので、共重合割合の上限を 40 重量%とする。「スチレン性単量体」としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 β -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン等の、下記化 1 に示す構造式で表される化合物から選択される一種又は二種以上を使用可能である。このうち、スチレンを用いることが特に好ましい。

【0014】

【化 1】



(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ H 又は炭素数 1～6 のアルキル基である)

【0015】更に、共重合体 (a) は、そのガラス転移温度 (Tg) が 0℃～110℃の範囲となるように単量体の種類及び共重合割合を選択することが好ましく、30℃～80℃の範囲とすることがより好ましい。これは、Tg が 0℃未満であると、後続するエステル化反応で得られる反応性樹脂を含む本発明の組成物において、その硬化膜の硬度が不十分となるためである。一方、Tg が 110℃を超える場合には、この組成物の硬化時に生じる応力ひずみの緩和に長時間を要するため硬化膜と基材との密着性が低下するとともに、硬化膜が硬くなりすぎるため耐折曲げ性等の物性が低下する。

【0016】共重合体 (a) の数平均分子量は、1,000～10,000 である必要があり、好ましくは 1,000～5,000 である。数平均分子量が 10,000 を超えるものは、後記する 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のカルボキシル基を有する単量体とのエステ

ル化反応における反応性が劣り、その結果反応性樹脂へのエチレン性不飽和基の導入割合が低下してしまった。或いはエステル化反応後の後処理において、生成物と塩基性水溶液又は水との分離が困難になることがある。また、数平均分子量が 10,000 を超えると得られた反応性樹脂の粘度が著しく高くなるので、OPV 組成物を塗工可能な粘度とするために多くの反応性希釈剤を配合することとなる。このように反応性希釈剤の配合割合が高くなると、組成物が皮膚刺激性を示す恐れがあり、また硬化膜と基材との密着性も低下する傾向にあるため好ましくない。一方、共重合体の数平均分子量が 1,000 より小さいと、得られた反応性樹脂からなる組成物の硬化収縮が大きくなるため、その硬化膜と基材との密着性が低下する。

【0017】また、本発明においては、該共重合体の重量平均分子量 (M_w) の数平均分子量 (M_n) の対する割合である「多分散度 (M_w/M_n)」が 2.5 以下 (例えば、1.0 ~ 2.5) のものを使用することが好ましく、2.0 以下 (例えば、1.0 ~ 2.0) のものを使用することがより好ましい。多分散度が 2.5 以下である共重合体は、後記するエステル化反応における反応性に優れるためである。また、数平均分子量が同程度の場合には、多分散度が 1.0 に近いほど得られる反応性樹脂が低粘度となる傾向にある。従って、より数平均分子量の高い反応性樹脂を用いて塗工可能な粘度の組成物を得ることができるため、硬化膜と基材との密着性を向上させるうえで好ましい。尚、本発明において、数平均分子量及び重量平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、GPC により測定した分子量をポリスチレン換算した値である。

【0018】本発明において用いる共重合体は、水酸基含有 (メタ) アクリレートとエチレン性不飽和単量体とを、150 ~ 350 °C の高温で連続重合して得られるものである。この高温連続重合法によれば、熱重合開始剤を用いる必要がないか、又は熱重合開始剤を用いる場合でも少量の使用で目的の分子量の共重合体を得られるため、熱や光によりラジカル種を発生するような不純物をほとんど含有しない純度の高い共重合体を得られる。このため、後述する共重合体と 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のカルボキシル基を有する単量体とのエステル化反応を安定に行うことができ、また最終的に得られる反応性樹脂及びこの反応性樹脂からなる OPV 組成物の保存安定性に優れ、更にはこの組成物の硬化膜の耐候性が優れたものとなる。また、従来の溶液重合により得られるものに比べて多分散度の低い共重合体を容易に得ることができるため、この共重合体の粘度が低くなるので好ましい。

【0019】高温連続重合法としては、特開昭 57-502171 号、同 59-6207 号及び同 60-215007 号等に関示された公知の方法に従えばよい。例え

ば、加圧可能な反応器を溶媒で満たし、加圧下で所定温度に設定した後、水酸基含有 (メタ) アクリレートとエチレン性不飽和単量体、及び必要に応じて重合溶媒とからなる単量体混合物を一定の供給速度で反応器へ供給し、単量体混合物の供給量に見合う量の反応液を抜き出す方法が挙げられる。反応溶媒を使用する場合、反応開始時に反応器に仕込む溶媒と単量体混合物に混合する反応溶媒は同一であっても異なってもよい。

【0020】溶媒又は重合溶媒としては、生成した共重合体を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール等のアルコール、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルプロピレングリコールアセテート、カルビトールアセテート及びエチルカルビトールアセテート等の酢酸エステル、並びにアセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。重合溶媒としてアルコールを使用した場合には、共重合体製造後にこのアルコールが反応液中にそのまま残った状態で次のエステル化反応を実施すれば、反応性樹脂と反応性希釈剤としての紫外線硬化型単量体とを同時に製造することも可能である。重合溶媒の配合割合としては、単量体混合物 100 重量部に対して 200 重量部以下であることが好ましい。

【0021】また、単量体混合物には、必要に応じて熱重合開始剤を混合することもできる。熱重合開始剤の種類は特に限定されないが、アゾニトリル系の開始剤及び過酸化物系の開始剤等が挙げられる。アゾニトリル系の開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 及び 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 等が挙げられる。また、過酸化物系の開始剤としては、過酸化水素、ジ-tert-ブチルパーオキシド及びベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。このうち、取扱いが容易なためアゾニトリル系の開始剤を用いることが好ましい。熱重合開始剤を単量体混合物に配合する場合の配合量としては、単量体混合物 100 重量部に対して 0.001 ~ 5 重量部であることが好ましい。

【0022】本発明における高温連続重合の反応温度は、150 ~ 350 °C の範囲とする。これは、反応温度が 150 °C に満たない場合には、得られる共重合体の分子量が大きくなりすぎたり、反応速度が遅くなってしまうことがあり、他方 350 °C を超える場合には、分解反応が発生して反応液に着色が見られたり、後述するエステル化反応が不安定になったり、得られる反応性樹脂が不安定になることがあるためである。反応時の圧力は、反応温度と使用する単量体混合物及び溶媒の沸点に依存するものであって反応には影響を及ぼさないが、前記反応温度を維持できる圧力であればよい。単量体混合物の

滞留時間は、2～60分であることが好ましい。滞留時間が2分に満たない場合は、未反応単量体が多くなってしまい、共重合体の収率が低下することがあり、他方滞留時間が60分を超える場合は、生産性が悪くなってしまふことがある。

【0023】本発明の組成物の(A)成分である反応性樹脂は、上記のようにして得られた共重合体(a)中の水酸基に対して、1個以上のエチレン性不飽和基と1個のカルボキシル基を有する単量体(以下、「カルボキシル基含有不飽和単量体」という。)をエステル化反応させたものである。

【0024】カルボキシル基含有不飽和単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸又はメタクリル酸のマイケル付加による2量体以上のオリゴマー、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びコハク酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸が、得られる反応性樹脂中のエチレン性不飽和基含有割合が高くなることから、得られる反応性樹脂が反応性に優れるものとなるため好ましい。

【0025】共重合体中の水酸基に対するカルボキシル基含有不飽和単量体の反応割合は、共重合体中の全水酸基1モルに対して0.5～2.0モルとすることが好ましく、1モル前後とすることが最も好ましい。この割合が0.5モルに満たない場合には、エステル化の反応速度が遅くなる他、カルボキシル基含有不飽和単量体の二重結合に対する反応性樹脂中の水酸基のミカエル付加等の副反応が起こり、反応液の粘度が上昇したり、後処理における中和分離が困難になったり、得られる反応性樹脂中のエチレン性不飽和基の割合が低くなることから該樹脂の反応性が乏しくなってしまう場合がある。他方2.0モルを超える場合には、未反応のカルボキシル基含有不飽和単量体が増えるばかりで経済的ではないことに加えて、反応後の後処理が煩雑になる場合がある。

【0026】上記共重合体とカルボキシル基含有不飽和単量体とのエステル化反応は、従来より知られた方法に従えばよい。例えば、共重合体とカルボキシル基含有不飽和単量体とを、触媒の存在下において加熱攪拌する方法が挙げられる。この場合、反応は脱水反応であるため、反応系内より水を留去して反応を行うことが好ましく、このためにベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル及び／又はメチルイソブチルケトン等の水と完全には混合しない溶媒を用いて、共沸により反応で生成する水を反応系外に留去しながら反応を行うことが好ましい。この場合の溶媒の使用量は、得られる反応性樹脂の固形分濃度が20～80重量%となる量が好ましい。エステル化反応の触媒としては、硫酸、メタン

いる。好ましい触媒量は、反応液に対して0.1～5重量%である。反応温度は、使用する溶剤の沸点等によって適宜決定すれば良いが、一般的には60～140℃で行うことが好ましい。また、この反応では、反応を安定に行うために、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を添加したり、分子状酸素を吹き込むことが好ましい。重合禁止剤を使用する場合は、反応液に対して10wtppm～2重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0027】エステル化反応の終了後は、使用した酸性触媒を反応液から除去するために、反応液と水酸化ナトリウム水溶液等の塩基性水溶液とを混合することが好ましい。この混合液から水相を分離し、更に油相中の溶剤を減圧で留去することにより、所望の反応性樹脂を得ることができる。

【0028】本発明の組成物の(B)成分である反応性希釈剤は、組成物の粘度調整等の目的で配合される紫外線硬化型単量体であり、一般に「反応性希釈剤」といわれる種々のものを用いることができる。ここで、本発明の組成物においては、一分子中の紫外線硬化性官能基の数が3個以下、即ち3官能以下の紫外線硬化型単量体を用いることが好ましい。これは、4官能以上の紫外線硬化型単量体を用いると得られる硬化膜が硬くなりすぎるため、耐折曲げ性等の物性が低下しやすいためである。

【0029】このような3官能以下の紫外線硬化型単量体としては、例えば下記(1)～(12)に示すもの等が挙げられる。これらのうち、一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

(1) 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート

(2) 2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(α -メチルフェノキシ)プロピル(メタ)アクリレート

(3) フェノールアルキレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールアルキレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート

(4) アルキレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート等のグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とのエステル化物

(5) シクロヘキセンオキサイドのモノ(メタ)アクリレート

(6) エチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールのモノ又はジ

(メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールのモノ又はジ(メタ) アクリレート等の、グリコールのモノ又はジ(メタ) アクリレート

(7) ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート等のポリオール又はそのアルキレンオキシドの(メタ) アクリル酸エステル化物

(8) ビスフェノール A エチレンオキシド変性ジ(メタ) アクリレート

(9) イソシアヌール酸エチレンオキシド変性ジ又はトリ(メタ) アクリレート

(10) ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ) アクリレート; フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、コハク酸モノヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル(メタ) アクリレート等の、2-ヒドロキシ(メタ) アクリレートの無水 2 塩基酸付加物; アクリル酸ダイマー

(11) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルフォリン、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド、リン酸モノ、ジ又はトリ(メタ) アクリレート

(12) テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、イソボロニル(メタ) アクリレート

【0030】本発明の組成物においては、反応性樹脂

(A) と反応性希釈剤 (B) との合計を 100 重量%とした場合、反応性樹脂 (A) 20~90 重量%、反応性希釈剤 (B) 10~80 重量%の割合で配合することが好ましく、反応性樹脂 (A) 30~80 重量%、反応性希釈剤 (B) 20~70 重量%の割合とすることが更に好ましい。これは、反応性樹脂の割合が 20 重量未満であると組成物の硬化収縮を抑制する効果が不十分となり、このため硬化膜の基材への密着性が低下するためである。一方、反応性希釈剤の割合が 10 重量未満であると、組成物の粘度が高くなりすぎて塗工適性が低下したり、また硬化膜の架橋密度が不足して耐溶剤性及び耐薬品性が低下する場合がある。

【0031】本発明の組成物の (C) 成分である光重合開始剤としては、特に限定されないが、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン等のアセトフェノン、

2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン及び 2-アミルアントラキノン等のアントラキノン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び 2, 4-ジイソビルチオキサントン等のチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等のケタール、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、並びにキサントン類等が挙げられる。上記光開始剤は、単独で用いてもよいし、また安息香酸系、アミン系等の光重合開始促進剤と組み合わせて用いることもできる。光重合開始剤は、組成物中に 0.1~10 重量%配合することが好ましい。

【0032】また、本発明の組成物には、上記必須成分の他に、必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレイ及び炭酸カルシウム等の無機充填剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン及びカーボンブラック等の染料又は顔料、粘度調節剤、処理剤、UV 遮断剤、密着性付与剤及びレベリング剤等の各種添加剤、並びにヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン及び N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等の重合禁止剤を配合することもできる。これらの成分は、反応性樹脂 (A) 及び反応性希釈剤 (B)、即ち「硬化性成分」の合計 100 重量部に対して、その合計量が 100 重量部以下の範囲となる量で配合することが好ましい。また、重合禁止剤を配合する場合には、組成物における配合割合を 10 wt ppm~2 重量%とすることが好ましい。

【0033】本発明の OPV 組成物を用いる対象基材としては、セルロースを主成分とした普通紙の他に、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のフィルム、シート、又はそれらで処理した紙等、或いはこれらの基材の表面が各種インキにより印刷されているもの等が挙げられる。これらの基材に OPV 組成物を塗布する方法としては、例えば、カーテンフローコート、ロールコート、スプレーコート等の通常の塗布方法、若しくは、オフセット、グラビアオフセット、グラビア方式による通常の印刷方法等を用いることができる。このときの塗布厚は、通常は紫外線硬化後における硬化膜の厚さが 1~20 μm 、好ましくは 1~5 μm となる厚さとする。

【0034】本発明の OPV 組成物は、様々な光源、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステン-ハロゲン複写ランプ及び周囲の日光からの照射光に暴露することにより硬化することができる。尚、本発明の OPV 組成物は、紫外線以外の活性エネルギー線、例えば電子線、 γ 線等の照射により硬化することも可能である。これらの

方法により硬化する場合には、組成物への光開始剤 (C) の配合を省略することができる。

【0035】本発明の紫外線硬化型OPV組成物は、高温連続重合法により製造された比較的高分子量で且つ低粘度の共重合体 (a) から得られた反応性樹脂 (A) を含む。この反応性樹脂 (A) が比較的高分子量であることから、従来技術に比べて組成物の硬化収縮が抑制されるため硬化膜と基材との密着性に優れる。また、この反応性樹脂 (A) は比較的高分子量であるにもかかわらず比較的低粘度であるので、良好な塗工性を示す組成物が得られる。更に、非反応性樹脂等を用いることなく十分な密着性が得られるので、組成物の紫外線硬化性及び塗工性に優れ、更に硬化膜の耐溶剤性、耐薬品性及び表面光沢にも優れる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。尚、以下において、部及び%は重量基準である。

【0037】〔参考例1～6〕本発明の実施例に用いる反応性樹脂の製造方法を説明する。

(1) 高温連続重合法による共重合体の製造

電熱式ヒータを備えた容量300ml加圧式攪拌槽型反応器をジエチレングリコールモノエチルエーテルで満たし、温度を250℃にして、圧力調節器により圧力をゲ

ージ圧で25～27kg/cm²に保った。次いで、反応器の圧力を一定に保ちながら、表1に示す組成の単量体混合物を一定の供給速度(23g/分、滞留時間:14分)で原料タンクから反応器に連続供給し、単量体混合物の供給量に相当する反応物を出口から連続的に抜き出した。反応開始直後に、一旦反応温度が低下した後、重合熱による温度上昇が認められたが、ヒータを制御することにより、反応温度を270～271℃に保持した。

【0038】温度が安定した単量体混合物の供給開始から1時間後を、次のエステル化反応の原料としての反応液の抜き出し開始点とした。これから2時間50分反応を継続して、単量体混合液約3900gを供給し、反応液約3900gを回収した。その後、反応液を薄膜蒸発器に導入して未反応モノマー等の揮発成分を分離して共重合体の濃縮液約3300gを得た。ガスクロマトグラフによる分析の結果、この濃縮液中に未反応モノマーは存在していなかった。この共重合体につき、テトラヒドロフランを溶媒とする液体クロマトグラフにより数平均分子量及び重量平均分子量を求め、これから多分散度を算出した。その結果を、共重合体の水酸基濃度と併せて表1に示す。

【0039】

【表1】

表 1

	共重合体									反応性樹脂		
	単量体混合物組成 (部)				数平均 分子量 M _n	重量平均 分子量 M _w	多分散度 M _w /M _n	OH価 (meq/g)	T _g (°C)	エステル 反応率 (%)	別名	
	HEMA	HEA	St	HA								
参考例	1	80	—	20	—	4840	11150	2.3	6.01	63	89	A-1
	2	80	—	10	10	3210	4810	1.5	5.98	38	90	A-2
	3	60	20	20	—	2350	4680	2.0	6.25	44	92	A-3
	4	60	—	40	—	1100	1420	1.3	4.54	72	95	A-4
	5	65	—	30	10	3880	5890	1.6	4.51	48	95	A-5
	6	50	10	35	5	1570	2830	1.8	4.59	50	98	A-6

【0040】尚、表1に示す単量体の略号は、以下の意味である。

HEMA ; ヒドロキシエチルメタクリレート

HEA ; ヒドロキシエチルアクリレート

St ; スチレン

HA ; 2-エチルヘキシルアクリレート

【0041】(2) エステル化反応によるアクリロイル基の導入

攪拌器、冷却管及び水分離器(ディーンスタークトラップ)を備えたフラスコに、上記工程で得た共重合体500g、各共重合体中の水酸基と当モルのアクリル酸、トルエン600g、p-トルエンスルホン酸12g及びハイドロキノン0.3gを仕込み、加熱攪拌してトルエン還流し、水の生成が見られなくなるまで反応を続けた。

このとき、水分離器に除去された水の重量からエステル化反応の反応率を求めた。その結果を表1に示す。いずれの参考例においても、反応率ほぼ90%以上という高い値が得られた。冷却後、反応液に200gの10%NaOH水溶液を注ぎ、30分間攪拌した。その後、分液ロートへ反応液を移し、水層を分離して触媒及び未反応のアクリル酸を反応液から除いた。油相をフラスコに移し、溶剤を減圧で留去することにより、反応性樹脂A-1～A-6を得た。得られた反応性樹脂A-1～A-6を100℃で6時間加熱し、加熱安定性について評価したところ、樹脂に何ら変化は見られず、加熱安定性に優れるものであった。

【0042】〔実施例1～6〕参考例1～6により得た反応性樹脂A-1～A-6に、表2に示す組成割合で反

応性希釈剤及び光開始剤を攪拌混合して、紫外線硬化型 O P V 組成物を調整した。尚、使用した物質は以下のとおりである。

M-210：ビスフェノール A の 4 モルエチレンオキサイド変性ジアクリレート（東亜合成株式会社製、商品名「アロニックス M-210」）

M-220：トリプロピレングリコールジアクリレート（東亜合成株式会社製、商品名「アロニックス M-220」）

光開始剤：ベンジルジメチルケタール（チバガイギー株式会社製、商品名「イルガキュア 651」）

【0043】〔比較例 1～3〕表 2 に示す組成物を使用した以外は、実施例 1～6 と同様に紫外線硬化型 O P V 組成物を調整した。尚、使用した物質は以下のとおりである。

M-1600：2 官能ウレタンアクリレート

T g 82℃（東亜合成株式会社製、商品名「アロニックス M-1600」）

非反応性樹脂：芳香族系石油樹脂（日本石油化学株式会社製、商品名「ネオポリマー S」）

【0044】

【表 2】

表 2

	反応性樹脂							反応性希釈剤		非反応性樹脂	光開始剤
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	M-1600	M-210	M-220		
実施例 1	70	—	—	—	—	—	—	—	30	—	5
2	—	70	—	—	—	—	—	10	20	—	5
3	—	—	80	—	—	—	—	—	40	—	5
4	—	—	—	50	—	—	—	10	40	—	5
5	—	—	—	—	50	—	—	—	50	—	5
6	—	—	—	—	—	40	—	20	40	—	5
比較例 1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
2	—	—	—	—	—	—	70	—	30	—	5
3	—	—	—	—	—	—	40	—	25	35	5

【0045】〔性能評価〕上記実施例 1～6 及び比較例 1～3 で調整した組成物及びその硬化膜について、下記の方法により評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【0046】(1) 塗工適性

得られた組成物を、バーコーター # 4 を用いてコート紙上に塗布し、このときの塗工適性を目視により下記の 3 段階で評価した。

○：平滑な塗膜ができる

△：塗布方向に 1～2 本の筋が入る

×：塗布方向に 3 本以上の筋が入る

【0047】(2) 硬化性

以下の条件で、紫外線ランプの下に上記塗布物を繰り返し通過させ、表面からタックがなくなるまでの通過回数にて評価した。

紫外線照射条件；

ランプ：80 W / c m 集光型高圧水銀ランプ

ランプ高さ：10 c m

コンベアスピード：10 m / m i n

上記硬化性試験において表面のタックがなくなった後、更に 2 回紫外線ランプの下を通した硬化膜について、下記(3)～(8)の評価を行った。

【0048】(3) 密着性

得られた硬化膜にカッターナイフによりクロスカットを入れ、その表面に市販粘着テープ（ニチバン株式会社製）を圧着させてから剥離したときの硬化膜の状態につ

き、目視により下記の 4 段階で評価した。

◎：はがれなし

○：切り傷の交点にわずかな剥がれがある

△：切り傷の交点及び線に沿って剥がれがある

×：セロテープを貼った全面が剥がれる

【0049】(4) 光沢

光沢計（日本電色工業株式会社製）を用いて 60 度グロスを測定した。

【0050】(5) 耐折曲げ性

得られた硬化膜を塗布面を外側として 180 度折曲げたときの硬化膜の剥がれを目視により観察し、以下の 3 段階で評価した。

○：剥がれなし

△：わずかに剥がれあり

×：明らかに剥がれあり

【0051】(6) 耐アルカリ性

硬化膜の表面に、1%炭酸ナトリウム水溶液をスポイトで直径 1 c m となるようにスポットする。6 時間後に炭酸ナトリウム水溶液を拭き取って硬化膜表面の状態を目視により観察し、下記の 4 段階で評価した。

◎：異常なし。同じ箇所上記溶液を再度スポットして 6 時間後においても依然として硬化膜に異常なし。

○：異常なし

△：わずかにスポットの跡が残る

×：硬化膜が白化する

【 0 0 5 2 】 (7) 耐酸性

1 % 炭酸ナトリウム水溶液に換えて 5 % 酢酸水溶液を用いた以外は、上記耐アルカリ性試験と同様に評価した。評価結果の表記方法は上記と同様である。

【 0 0 5 3 】 (8) 耐溶剤性

アセトンを染み込ませた綿棒を使用して、荷重 5 0 0 g、毎秒 1 往復の条件で得られた硬化膜の表面をこすり、硬化膜表面の白化又は剥がれ等の異常が生じるまで

の回数により、下記の 4 段階で評価した。

◎ : 5 0 往復以上で硬化膜に異常無し

○ : 2 0 往復以上 5 0 往復未満で硬化膜に異常発生

△ : 1 0 往復以上 2 0 往復未満で硬化膜に異常発生

× : 1 0 往復未満で硬化膜に異常発生

【 0 0 5 4 】

【 表 3 】

表 3

	塗工 適性	硬化性 (回)	密着性	光沢 (%)	耐 折曲性	耐 アルカリ性	耐 酸性	耐 溶剤性
実施例 1	○	2	◎	9 0	◎	◎	◎	◎
2	○	1	◎	9 2	◎	◎	◎	◎
3	○	2	◎	8 8	◎	◎	◎	◎
4	○	1	◎	8 9	◎	◎	◎	◎
5	○	2	◎	9 1	◎	◎	◎	◎
6	○	1	◎	8 8	◎	◎	◎	◎
比較例 1	×	2	◎	8 7	○	○	○	○
2	○	4	△	8 1	○	×	×	○
3	△	1 0	◎	8 5	◎	×	×	△

【 0 0 5 5 】 上記表 3 に示すように、実施例 1 ～ 6 の紫外線硬化型 O P V 組成物によると、塗布時においていずれも平滑な塗膜が得られ、また紫外線硬化性も良好であった。更に、これらの組成物の硬化膜は、上記 (3) ～ (8) の各評価項目のいずれについても優れた性能を示した。これに対して、反応性希釈剤を使用しない比較例 1 は、塗布液の粘度が高すぎるため塗工適性が低く、また硬化膜の性能においても実施例 1 ～ 6 の性能には及ばないものであった。また、ウレタンアクリレートと反応性希釈剤とからなる組成物を用いた比較例 2 では、実施例 1 ～ 6 に比べて硬化性に乏しく、且つ硬化膜の密着性及び耐折曲げ性が低く、更に耐アルカリ性及び耐酸性に欠けるものであった。そして、この比較例 2 の組成物に非

反応性樹脂を配合した比較例 3 では、密着性及び耐折曲げ性は向上したものの耐溶剤性が低下した。また、樹脂の配合により塗布液の粘度が上昇したため塗工適性が低下し、更に紫外線硬化性も著しく低くなっていることが判る。

【 0 0 5 6 】 尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

【 0 0 5 7 】

【 発明の効果 】 本発明の組成物は、塗工性及び紫外線硬化性が良好であり、且つその硬化膜は基材との密着性、耐溶剤性、耐薬品性及び表面光沢に優れる。従って、紫外線硬化型 O P V 組成物として極めて有用である。